

Birch, Stewart et al.  
(703) 205-8000  
0230-0209 P

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

New

Dec. 12, 2003

NAKATA, K. et al.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    8 月 2 6 日  
Date of Application:

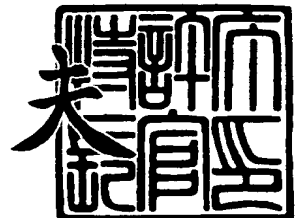
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 0 1 5 7 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 0 1 5 7 4 ]

出      願      人                      チ タ ン 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 9 0 7 7

【書類名】 特許願  
【整理番号】 031843  
【提出日】 平成15年 8月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03G  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 原田 秀文  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 中田 耕司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 黒崎 浩二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 橋本 展幸  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000109255  
    【氏名又は名称】 チタン工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100089705  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区  
                                ユアサハラ法律特許事務所  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 社本 一夫  
    【電話番号】 03-3270-6641  
    【ファクシミリ番号】 03-3246-0233  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100076691  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 増井 忠武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100075270  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小林 泰  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100080137  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 千葉 昭男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096013  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 富田 博行

【選任した代理人】  
【識別番号】 100114650  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中村 義哉  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 051806  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ を主成分とする複合酸化物からなり、Ti に対する Fe (II) と Fe (III) の総量が 150～300 原子%で、Fe (II) と Fe (III) の総量に対する Fe (II) が 0.50 以上であり、フーバー式マラー法による塗膜の L 値が 9.0 以下であることを特徴とする低磁化量黒色顔料粉末。

## 【請求項 2】

磁化量が  $0.1 \sim 20.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の低磁化量黒色顔料粉末。

## 【請求項 3】

上記の粉末にケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム及び錫からなる群より選ばれるいずれか一種以上の含水又は無水の無機酸化物を被覆したことを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれかに記載の低磁化量黒色顔料粉末。

## 【請求項 4】

上記の粉末にシリコンオイル及び／又はカップリング剤で疎水化処理が行われていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の低磁化量黒色顔料粉末。

## 【請求項 5】

請求項 1 に記載の低磁化量黒色顔料粉末の製造方法であって、含水又は無水の酸化チタンに、Ti に対する Fe (II) と Fe (III) の総量が 150～300 原子%となる水酸化鉄、酸化鉄または含水酸化鉄のいずれか一種以上を混合し、 $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ の酸化性雰囲気中で焼成して  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相を形成した後、更に、還元して  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  相を形成することを特徴とする低磁化量黒色顔料粉末の製造方法。

## 【請求項 6】

基体に  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積を有する含水の酸化チタンを用いたことを特徴とする請求項 5 に記載の低磁化量黒色顔料粉末の製造方法。

## 【請求項 7】

還元剤として水素と二酸化炭素の混合ガスを用い、 $400 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度で還元することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の低磁化量黒色顔料粉末の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の低磁化量黒色顔料粉末を使用したことを特徴とするトナー組成物。

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の低磁化量黒色顔料粉末を使用したことを特徴とする塗料。

## 【請求項 10】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の低磁化量黒色顔料粉末を使用したことを特徴とする樹脂組成物。

## 【請求項 11】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の低磁化量黒色顔料粉末を使用したことを特徴とする化粧料。

【書類名】明細書

【発明の名称】低磁化量黒色顔料粉末及びその製造方法並びにその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境並びに人体に対し安全、無害であり、且つ、磁気凝集のない黒色顔料粉末に関し、さらに詳しくは、電子写真用現像剤であるトナーの着色剤として、或いは塗料をはじめとする樹脂や化粧料等の着色剤として、分散性が良好で、黒色度の高い黒色顔料粉末を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

電子写真における、現像方式にはバインダー樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いて現像する一成分系現像方式と、トナーとキャリアとを混合し、キャリアによりトナーを搬送して現像する二成分系現像方式とに大別できる。

【0003】

いずれの場合も複写するに際しては、感光体に形成された静電潜像をこれらのトナーで現像し、感光体上の像形成したトナー粉末を紙、シート等の転写材に転写し、熱、圧力等を利用して定着し、永久画像を得るものである。これらのトナーにおいては画像形成材として黒色着色剤であるカーボンブラックやマグネタイトが多量に用いられている。このうち、カーボンブラックは二成分系現像方式や非磁性一成分現像方式において使用され、マグネタイトは磁気によりトナーを搬送する磁性一成分現像方式に使用されている。

【0004】

最近のコンピューターの進歩に伴う、画像形成材料としてのトナーの需要増加に伴い、これらの着色剤の使用量はさらに増加する方向にある。

【0005】

近年、環境汚染や健康被害の問題が大きく取りざたされるようになり、トナーにおいても使用原材料の安全性に関する要求が高まっている。

【0006】

トナーの黒色着色剤として多量に使用されているカーボンブラックには極微量の芳香族炭化水素が含有されており、この中には、3, 4ベンズピレンのような発ガン性を指摘されている物質が含有されていることより、カーボンブラックを用いたトナーについて安全性を問題視する風潮が高まっている。

【0007】

一方、マグネタイトは安全、無害な酸化鉄を主成分とする黒色顔料であるが、高い磁化量を有するため、粒子同士が再凝集して、均一な分散体を得難いという問題がある。又、マグネタイトは導電性能を有するため、絶縁性乃至は高抵抗を必要とする上記二成分現像方式や非磁性一成分現像方式のトナーの着色剤としては使用できないものである。

【0008】

カーボンブラックに代わる非磁性の黒色顔料としては特開平3-2276号公報に $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$ 固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる黒色顔料粒子粉末が、そして、特開平8-143316号及び特開2000-10344号公報にはMnを含有するヘマタイト構造を有する黒色粒子粉末が記載されている。

【0009】

特開平3-2276記載の黒色顔料はマグネタイト粒子粉末にチタン化合物を被覆するか又はマグネタイト粒子粉末とチタン化合物の混合粉末を非酸化性雰囲気中で焼成して得られる $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ （シュードブルッカイト）と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）- $\text{FeTiO}_3$ （イルメナイト）固溶体との混合組成を有する多結晶粒子からなる黒色顔料粒子粉末に関するものであり、安全、無害な酸化鉄と酸化チタンを主成分とするものであるもので、安全性については問題になるものではないが、黒色度が不足したものであった。また、特開平8-143316号及び特開2000-10344号公報に記載の黒色粒子粉末は環境汚染物質であるMnを多量に含有するものであるもので、安全、無害な顔料とはいえないもので

ある。また、特開2001-253717号公報には、第一鉄塩水溶液、加水分解性有機チタン化合物及び乳化剤を含有するエマルジョンを噴霧熱分解溶液として用いて噴霧熱分解法により鉄-チタン複合酸化物粒子粉末を得ることが記載されているが、既存の顔料製造設備を使用することができず新たに噴霧熱分解装置が必要であり、コスト的に問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

このように、二成分現像方式や非磁性一成分現像方式のトナーの着色剤として多量に使用されているカーボンブラックに代わる、環境並びに人体に対し安全、無害で、且つ、分散性の良好な黒色顔料はこれまでになく、その開発が待望されているところである。又、トナーに限らず、塗料をはじめとする樹脂や化粧料等用の着色剤としても使用できるものである。

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

【0011】

このような状況から、本発明者らは環境並びに人体に対し安全、無害である酸化チタン並びに酸化鉄を主成分とした複合酸化物であって、低磁化量で分散性の良好な黒色顔料を開発すべく、鋭意検討を重ねた。酸化チタンと酸化鉄を主成分とした黒色を呈する酸化物の代表としては、 $\text{FeTiO}_3$ 及び $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (ウルボスピネル、Iron Titanium Spinel)がある。

【0012】

本発明の出願人は、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ に注目し検討を行った結果、酸化チタンを基体とし、その表面に $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ を形成させ、それを還元すれば、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ で被覆された酸化チタンである低磁化量黒色顔料粉末が得られることを見出し、当該発明を既に特願2000-332589号として出願した。当該低磁化量黒色顔料粉末は、現状では安全性、分散性及び黒色度の面で十分実用性を有するものであるが、今後トナー用着色剤であるカーボンブラックやマグネタイトに代替してゆくには、安全性、分散性はもちろん、黒色度に関しては更に高いレベルが必要である。そこで本発明者らは、更なる鋭意検討を継続して行った結果、含水又は無水の酸化チタンに、Tiに対するFe(II)とFe(III)の総量が150~300原子%となる水酸化鉄、酸化鉄または含水酸化鉄のいずれか一種以上を混合し、700~1100℃の酸化性雰囲気中で焼成して $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 相を形成した後、更に、還元して $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 相を形成することでより高い黒色度を有する低磁化量黒色顔料粉末を得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】

即ち、本発明は、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ を主成分とする複合酸化物からなり、Tiに対するFe(II)とFe(III)の総量が150~300原子%で、Fe(II)とFe(III)の総量に対するFe(II)が0.50以上であり、フーバー式マラー法による塗膜のL値が9.0以下であることを特徴とする低磁化量黒色顔料粉末である。本発明に係わる低磁化量黒色顔料粉末の組成は、図1に示した $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の三組成図において、A点(40.0, 60.0, 0)、B点(25.0, 75.0, 0)、C点(30.8, 46.2, 23.0)、及びD点(47.1, 35.3, 17.6)の各点を結んだ範囲内の組成である。

【0014】

また、本発明の低磁化量黒色顔料粉末は、磁化量は $0.1 \sim 20.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (= $\text{emu/g}$ )であり、カーボンブラックの代用品として極めて良好なものである。

【0015】

さらに、本発明の低磁化量黒色顔料粉末は、そのままでトナー用着色剤として使用可能であるが、必要に応じ、耐熱性並びに樹脂とのなじみの向上やトナーにおける帯電性や環境安定性改良のため、上記黒色顔料粉末表面の上に、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム及び錫からなる群より選ばれるいずれか一種以上の含水又は無水の無機

酸化物を被覆したり、また、シリコンオイル及び／又はカップリング剤で疎水化処理を行うことが好ましく、また、それら各種の表面改質処理を任意に組み合わせてもよい。

#### 【0016】

本発明の低磁化量黒色顔料粉末は、代表的には次のようにして得ることができる。即ち、本発明の製造方法は、上記の特徴を有する低磁化量黒色顔料粉末の製造方法であって、含水又は無水の酸化チタンに、Tiに対するFe(II)とFe(III)の総量が150～300原子%となる水酸化鉄、酸化鉄または含水酸化鉄のいずれか一種以上を混合し、700～1100℃の酸化性雰囲気中で焼成してFe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>相を形成した後、更に、還元してFe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>相を形成して低磁化量黒色顔料粉末を得ることを特徴とする。

#### 【0017】

本発明の製法において、上記の黒色顔料粉末を得るためには、酸化チタンと鉄化合物を均一に混合することが重要であり、このためには酸化チタン及び鉄化合物の原料として反応性の良好なものをを用いることが必要である。ここでいう混合とは、前記酸化チタンが前記鉄化合物に被覆された状態も含まれる。

#### 【0018】

本発明において用いることができる酸化チタンとしては比表面積が20m<sup>2</sup>/g以上のものが好ましく、含水の水酸化チタンは比表面積が200m<sup>2</sup>/gと高く、反応性に富むという点から特に好ましい。なお、硫酸法により得られる含水酸化チタンを原料に用いる場合には、含水酸化チタンに含有する硫酸分が影響し、焼成時にFe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>相が形成し難くなるので、必要に応じ洗浄により硫酸分を除去する。

#### 【0019】

本発明において用いることができる鉄化合物としては、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、含水酸化鉄及び酸化鉄のいずれか一種以上を使用できる。また、原料の水溶性鉄塩としては、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄等を使用することができる。

#### 【0020】

本発明において用いることができる酸化チタンと鉄化合物の混合方法としては、含水または無水の酸化チタンスラリーに第一鉄塩あるいは第二鉄塩を添加し中和して、水酸化第一鉄あるいは水酸化第二鉄を生成させる方法、又、上記の方法で生成した水酸化第一鉄を酸化して含水酸化鉄あるいは酸化鉄を生成させる方法がある。後者の場合、生成させる含水酸化鉄あるいは酸化鉄の粒径は0.5μm以下、好ましくは0.2μm以下が望ましい。

#### 【0021】

チタンと鉄の混合割合は、Tiに対するFe(II)とFe(III)の総量が150～300原子%である。150原子%未満の場合は目的とする黒色度が得られず、又、300原子%を超える場合は磁化量が20Am<sup>2</sup>/kgを超え、粒子同士が凝集して分散性が悪くなるので好ましくない。

#### 【0022】

このようにして得られた含水または無水の酸化チタンと、水酸化鉄、酸化鉄または含水酸化鉄のいずれか一種以上の混合物を酸化性雰囲気中で焼成してFe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>相を形成させるが、そのときの焼成温度は700～1100℃、好ましくは800～1000℃が適切である。700℃より低い場合はFe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>相の生成がほとんど起こらず、黒色度が低下するので好ましくない。また、1100℃を超える場合は、分散性が悪くなるので、トナー用着色剤としては不適になり好ましくない。

#### 【0023】

つぎに、上記焼成で得られたFe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>相を還元する。本発明において用いることができる還元剤としては、水素ガス、水素と二酸化炭素の混合ガス、一酸化炭素ガス、アンモニアガス、アミンガス等の還元性ガスやカーボンを含む固体還元剤を使用することができるが、カーボンを含む固体還元剤を使用する場合にはカーボンブラックが残存しないようにすることが好ましい。本発明においては、水素と二酸化炭素の混合ガスを用いて還元

することが、還元時に生成する  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  が安定して得られるので特に好ましい。還元は、 $250 \sim 700^\circ\text{C}$ で行うことができるが、使用する還元剤により最適温度で行うことが必要である。水素と二酸化炭素の混合ガスで還元する場合には、 $400 \sim 550^\circ\text{C}$ が最適である。 $400^\circ\text{C}$ より低い場合は還元が進まず  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  の生成が不十分になり、黒色度が低下するので好ましくない。また、 $550^\circ\text{C}$ より高くすると、還元時に粒子の焼結が起こり分散性が悪くなるので好ましくない。

#### 【0024】

本発明の製法において、必要により、アルミニウム、ケイ素、リン及びジルコニウム塩等の周知の焼結防止剤を使用すると、さらに分散性の優れた低磁化量黒色顔料粉末を得ることができる。その添加量は得られる低磁化量黒色顔料粉末に対し、 $0.05 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 5$ 重量%である。焼結防止剤の量が $0.05$ 重量%未満の場合は焼結防止効果が弱く、又、 $10$ 重量%を超える場合は還元が進みにくくなり好ましくない。

#### 【0025】

また、本発明の製法においても、上記黒色顔料粉末の表面をケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム及び錫等の含水又は無水の無機酸化物のいずれか一種以上を被覆処理したり、疎水化剤であるシリコンオイル、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等のいずれか一種以上を被覆処理することが好ましく、これら各種の表面改質処理を任意に組み合わせることができる。

#### 【0026】

上記のケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム及び錫等の含水又は無水の無機酸化物を被覆処理する場合は、公知の方法で行えば良い。即ち、得られた低磁化量黒色顔料粉末を水でスラリー化し、当該スラリーをペブルミル、サンドグライNDER、アトライター等を使用して湿式粉碎を行った後、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム等の水溶性塩のいずれか一種以上を添加し、アルカリ又は酸を用いて中和して、含水又は無水の酸化物を析出して処理を行えばよい。又、疎水化剤を用いて疎水化処理する場合も公知の湿式法あるいは乾式法で処理すればよい。疎水化剤としては、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルシロキサン、H変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等のシリコンオイルやシランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤を用いることができ、これらを併用しても構わない。

#### 【0027】

本発明の低磁化量黒色顔料粉末は、塗料、樹脂組成物及び化粧料における黒色顔料としても有効なものである。

#### 【0028】

塗料用としては、一般塗料着色剤として使用できるだけでなく、耐熱性塗料用の着色剤としても使用できる。

#### 【0029】

また、樹脂組成物としては塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の汎用樹脂の着色剤だけでなく、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂の着色剤としても使用できる。

#### 【0030】

また、化粧料用途においては、ファンデーション、アイシャドー、眉ずみ等の黒色顔料として使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0031】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

#### 【0032】

なお、以下の実施例及び比較例における黒色度（L値）は得られた黒色顔料粉末を、フーバー式マラーによりスチレン化アルキッド樹脂3mLと粉碎品0.5gを混練して塗料



化し、アート紙に6ミルのドクターブレードにより塗布し、110℃で10分焼き付けを行った後、スガ試験機株式会社製カラーテスターSC-2-CHにより測定した。

【0033】

比表面積はマイクロメリティックス社製ジェミニ2375により測定した。

【0034】

磁化量は粉末を東英工業製VSMにより397.9 kA/m (5 kOe) の磁場において測定した。

【0035】

光沢度は、黒色度を測定した塗膜の60°-60°の光沢度を村上色彩研究所製グロスメーターにより測定した。

【0036】

実施例 1

硫酸法により得られた比表面積  $260 \text{ m}^2/\text{g}$  の含水酸化チタンスラリーを酸化チタンとして  $150 \text{ g}/\text{リットル}$  に調整し、 $400 \text{ g}/\text{リットル}$  の苛性ソーダを用いて pH を 9 に調整した。2時間攪拌後、 $200 \text{ g}/\text{リットル}$  の塩酸により pH を 6 に調整してろ過洗浄を行った。洗浄を行った含水酸化チタンをリバルブし酸化チタンとして  $100 \text{ g}/\text{リットル}$  に調整後、そのスラリーに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として  $100 \text{ g}/\text{リットル}$  の塩化第二鉄溶液を用い Ti に対する Fe の割合が 170 原子% になるように添加した後、 $200 \text{ g}/\text{リットル}$  の苛性ソーダ溶液を滴下して、該スラリーの pH を 7 に調整して含水酸化チタンと水酸化鉄の混合スラリーを調製した。

【0037】

上記の混合スラリーをろ過、洗浄し、110℃で乾燥した。乾燥物を磁製ルツボに入れ、電気炉にて950℃で1時間焼成を行い  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相を形成させた。冷却後、水素と二酸化炭素の混合ガスにより520℃で8時間還元を行って、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相を  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  相へと還元して、これを粉砕して黒色顔料粉末を得た。

【0038】

図2は、得られた黒色顔料粉末のX線回折図である。図中のピークAは  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 、ピークBは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体、ピークCはルチル型酸化チタンを示している。即ち、X線回折図から、上記生成物は  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  を主成分とする複合酸化物で構成された混合相結晶であることが判った。

実施例 2

【0039】

硫酸法により得られた比表面積  $260 \text{ m}^2/\text{g}$  の含水酸化チタンスラリーを酸化チタンとして  $150 \text{ g}/\text{リットル}$  に調整し、 $400 \text{ g}/\text{リットル}$  の苛性ソーダを用いて pH を 9 に調整した。2時間攪拌後、 $200 \text{ g}/\text{リットル}$  の塩酸により pH を 6 に調整してろ過洗浄を行った。洗浄を行った含水酸化チタンをリバルブし酸化チタンとして  $100 \text{ g}/\text{リットル}$  に調整後、そのスラリーに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として  $100 \text{ g}/\text{リットル}$  の塩化第一鉄溶液を用い Ti に対する Fe の割合が 230 原子% になるよう添加した後、 $200 \text{ g}/\text{リットル}$  の苛性ソーダ溶液を滴下して、該スラリーの温度を70℃、pHを10に調整して空気酸化し、マグネタイトと含水酸化チタンの混合スラリーを調製した。

【0040】

上記の混合物をろ過、洗浄し、110℃で乾燥した。乾燥物を磁製ルツボに入れ、電気炉にて850℃で1時間焼成を行い、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  相を形成させた。冷却後、水素と二酸化炭素の混合ガスにより520℃で8時間還元を行い、これを粉砕して黒色顔料粉末を得た。

【0041】

図3は、得られた黒色顔料粉末のX線回折図である。図中のピークAは  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 、ピークBは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeTiO}_3$  固溶体を示している。即ち、X線回折図から、上記生成物は  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  を主成分とする複合酸化物で構成された混合相結晶であることが判った。

実施例 3、比較例 1、2**【 0 0 4 2 】**

実施例 1 における T i に対する F e の割合 ( ( F e ( II ) + F e ( III ) ) / T i ) 、  
焼成温度、還元温度及び還元時間を表 1 に示すように変えて黒色顔料粉末を合成した。

【表 1】

【表 1】低磁化量黒色顔料の作製条件及び特性

	$\frac{(\text{Fe}(\text{II}) + \text{Fe}(\text{III}))}{\text{Ti}}$ 原子%	焼成 温度 ℃	還元 温度 ℃	還元 時間 h	$\frac{\text{Fe}(\text{II})}{(\text{Fe}(\text{II}) + \text{Fe}(\text{III}))}$ (-)	比表面積 m <sup>2</sup> /g	磁化量 Am <sup>2</sup> /kg	L 値	光沢度 %
実施例 1	170	950	520	8	0.798	4.4	4.6	8.3	73.4
実施例 2	230	850	520	8	0.724	8.8	8.9	8.5	74.2
実施例 3	284	950	520	8	0.711	4.9	15.8	7.3	63.1
比較例 1	100	900	500	5	0.560	6.7	6.5	9.8	72.5
比較例 2	200	900	500	5	0.469	6.3	1.3	15.7	78.6

## 実施例 4

【0043】

実施例 1 で得られた黒色顔料粉末を純水にリパルプしサンドグラインダーにて湿式粉碎

を行った後、70℃に加熱し、良く攪拌しながら、黒色顔料粉末に対し $\text{Al}_2\text{O}_3$ として2.5重量%の硫酸アルミニウム溶液を添加した。続いて、水酸化ナトリウム溶液を添加して、pHを7.5に調整し水酸化アルミニウムの被覆を行った。1時間熟成後、ろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行って、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆黒色顔料粉末を得た。

【0044】

得られた黒色顔料粉末を用いた塗膜の60°-60°の光沢度を測定したところ、77.2%で実施例1よりも分散性が改良されていた。

実施例5

【0045】

実施例4において、水酸化アルミニウムを被覆後、ヘキシルトリメトキシシランを黒色顔料粉末に対して5重量%添加して、水中で加水分解を行ってシランカップリング剤の処理を行い、ろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行ってシランカップリング剤被覆黒色顔料粉末を得た。

【0046】

得られた黒色顔料粉末を用いた塗膜の60°-60°の光沢度を測定したところ、80.1%であり、実施例4よりもさらに分散性が改良されていた。

【0047】

表1の結果から明らかなように、本発明の低磁化量黒色顔料粉末はフーバー式マラー法による塗膜のL値が9.0以下であるためマグネタイトと同等の黒色度を有し、磁化量が $20\text{Am}^2/\text{kg}$ 以下で塗膜の光沢度も良好であることから、磁気凝集がほとんどなく、分散性が良好である。

発明の効果

【0048】

本発明の黒色複合酸化物は安全、無害の黒色顔料で、低磁化量であるので、磁気凝集がほとんどなく、分散が良好であるので、静電現像用トナー、塗料、樹脂、化粧料等の着色剤として適している。

【図面の簡単な説明】

【0049】

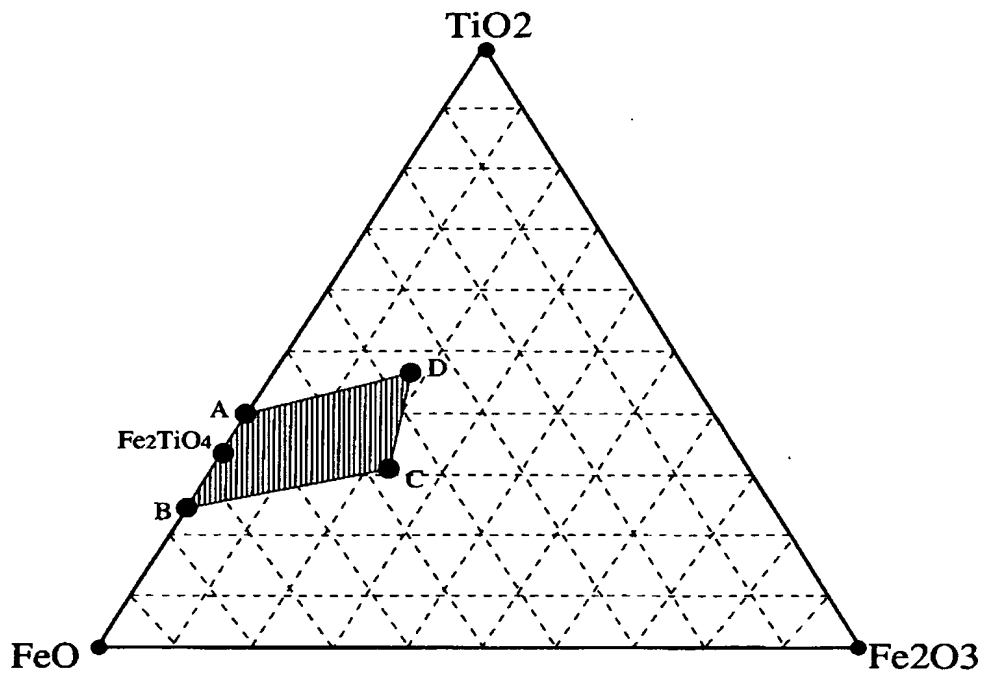
【図1】 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の三組成図であり、A点乃至D点の各点を結んだ範囲は、本発明に係わる低磁化量黒色顔料粉末のmol組成範囲である。

【図2】本発明の実施例1により得られた低磁化量黒色顔料粉末のX線回折図である。

【図3】本発明の実施例2により得られた低磁化量黒色顔料粉末のX線回折図である。

【書類名】 図面

【図 1】



mol% 表記

各点の組成

(TiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

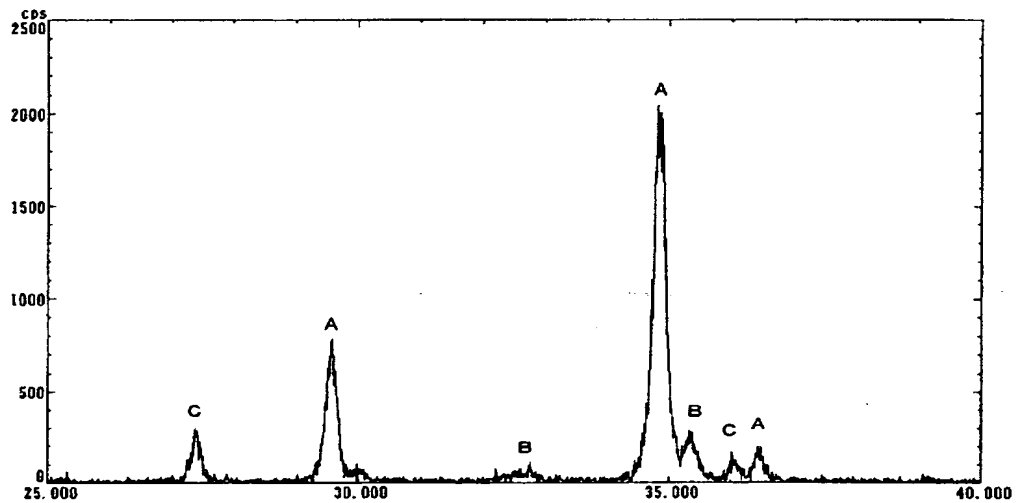
A (40.0, 60.0, 0)

B (25.0, 75.0, 0)

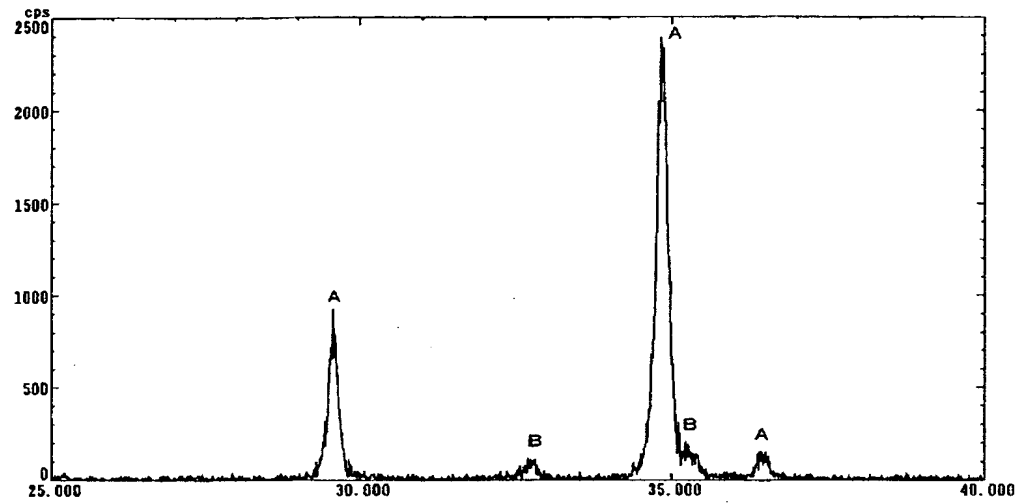
C (30.8, 46.2, 23.0)

D (47.1, 35.3, 17.6)

【図 2】



【図 3】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 安全で優れた黒色度及び分散性を有する低磁化量黒色顔料粉末を提供する。

【解決手段】 本発明に関わる低磁化量黒色顔料粉末は、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ を主成分とする複合酸化物からなり、Ti に対する Fe (II) と Fe (III) の総量が 1.50～300 原子%で、Fe (II) と Fe (III) の総量に対する Fe (II) が 0.50 以上であり、フーバー式マラー法による塗膜のL値が9.0 以下であることを特徴とする。これを使用してトナー組成物、塗料組成物、樹脂組成物、化粧品等を製造する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 0 1 5 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 0 9 2 5 5 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5

氏 名

チタン工業株式会社